

BEST AVAILABLE COPY**Aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups, their preparations and their applications**

Patent number: FR2650829
Publication date: 1991-02-15
Inventor: MARIAGGI PAUL; HAUVILLIER-JACQUEMIN
FREDERIQUE; SILLION BERNARD; RABILLOUD GUY
Applicant: ETUD MAT ORGAN TECHNOL AV CENT (FR)
Classification:
- **international:** C08G73/10; C08G73/00; (IPC1-7): C08G73/10;
C09D5/25; C09D179/08; G09F9/35
- **europaean:** C08G73/10F
Application number: FR19890010759 19890808
Priority number(s): FR19890010759 19890808

Report a data error here

Abstract of FR2650829

Aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups resulting from the reaction, under imidation conditions, of 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethylidene]bis-(1,3-isobenzofurandione) with at least one polyamine of general formula in which each of the R groups independently represents a linear or branched alkyl group having from 1 to 16 carbon atoms and each of the a values independently is 0 or an integer from 1 to 4. These polyimides are preferably obtained by formation, in a first stage, of a polyamide/acid which is, in a second stage, subjected to imidation/polycondensation conditions, preferably by progressive heating or by heating in stages, preferably in the presence of at least two polar organic solvents, preferably with azeotropic removal of the water of reaction. Use of the polyimide in the preparation of alignment layers for liquid crystal displays, of coatings for levelling and/or protecting an electronic device, and of light waveguides.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 650 829

⑫ N° d'enregistrement national : **89 10759**

⑮ Int Cl⁸ : C 08 G 73/10; C 09 D 5/25, 179/08; G 09 F 9/35.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 8 août 1989.

⑬ Priorité :

⑮ Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 7 du 15 février 1991.

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : CENTRE D'ETUDE DES MATERIAUX ORGANIQUES POUR TECHNOLOGIES AVANCEES. — FR.

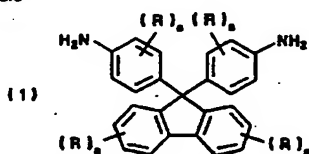
⑱ Inventeur(s) : Paul Mariaggi; Frédérique Hauvillier-Jacquemin; Bernard Sillion; Guy Rabilloud.

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire(s) : Institut Français du Pétrole.

② Polyimides aromatiques comportant des groupes trifluorométhyl, leurs préparations et leurs applications.

⑤ Polyimides aromatiques comportant des groupes trifluorométhyle résultant de la réaction, dans des conditions d'imidation, du [trifluoro-2,2,2(trifluorométhyl-1 éthylidène)bis(isobenzofuranedione-1,3)-4,4' avec au moins une polyamine de formule générale



d'au moins deux solvants organiques polaires, avec de préférence élimination azéotropique de l'eau de réaction. Utilisation du polyimide dans la préparation de couches d'alignement pour afficheurs à cristaux liquides, de revêtements d'aplanissement et/ou de protection d'un dispositif électronique, et de guides d'ondes lumineuses.

dans laquelle chacun des R indépendamment représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone et chacun des a indépendamment est zéro ou un nombre entier de 1 à 4. Ces polyimides sont de préférence obtenus par formation dans une première étape d'un polyamide-acide qui est, dans une deuxième étape, soumis à des conditions d'imidation-polycondensation, de préférence par chauffage progressif ou par paliers, de préférence en présence

FR 2 650 829 - A1

La présente invention concerne des polyimides aromatiques comportant des groupes trifluorométhyles, ayant une transition vitreuse élevée, une structure linéaire, une grande transparence dans le spectre visible, et une excellente solubilité, leurs procédés de préparation par une réaction de polycondensation effectuée habituellement en solution et leurs applications. La présente invention a également pour objet un procédé particulier de préparation de ces polyimides permettant d'obtenir des polyimides linéaires ayant une très grande solubilité dans de nombreux solvants organiques polaires, une grande stabilité des solutions à la température ambiante, d'excellentes propriétés optiques et en particulier une remarquable transparence dans le spectre visible, de très bonnes caractéristiques diélectriques et électriques, une température de transition vitreuse supérieure à 350°C et une très grande stabilité thermique. Les polyimides de la présente invention sont des polyimides totalement cyclisés.

L'invention concerne également l'utilisation de ce polyimide comme revêtement isolant pour la protection des métaux comme le fer, l'acier, l'aluminium, le cuivre, le laiton, le cuivre nickelé, les alliages métalliques, le titane ou d'autres substrats, par exemple semiconducteurs comme le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium et le phosphore d'indium. Elle concerne plus particulièrement l'utilisation du polyimide pour toutes les applications dans les domaines de l'électronique, de la microélectronique et de l'optoélectronique où il faut un polymère thermostable ayant le maximum de transparence optique dans le spectre visible et dans le proche infrarouge.

L'invention a également pour objet un procédé séquentiel de polycondensation habituellement en solution qui consiste en l'utilisation d'une composition de solvants spécifique et en un contrôle du milieu réactionnel aux divers stades d'avancement de la réaction de polycondensation. D'une part, ce procédé de polycondensation contrôlée permet de préparer

un polyimide linéaire présentant peu ou pas de branchements latéraux et d'autre part, de diminuer au maximum l'absorption du polymère dans le spectre visible. De ce fait, le polymère est totalement soluble dans de nombreux solvants organiques polaires et les solutions ainsi obtenues présentent de nombreux avantages. En particulier, ces solutions
5 peuvent être filtrées sur des filtres dont le diamètre des pores est inférieur à 0,5 micromètre (μm). Ce niveau de filtration, qui est celui de l'industrie électronique, constitue un test de la linéarité des polymères. En effet, les solutions de polymères contenant des microgels chimiques ou physiques ne traversent pas les filtres dont le diamètre des pores est inférieur à 1 μm environ.

10 Les industries de pointe et en particulier l'industrie électronique font de plus en plus souvent appel aux polyimides en raison de leur tenue thermique et de leurs caractéristiques électriques. Comme la plupart des polyimides aromatiques, préparés à partir de monomères commerciaux sont insolubles, ce sont des polymères linéaires précurseurs de polyimides,
15 les polyamide-acides, qui sont utilisés pour réaliser les films isolants. La cyclisation du polymère précurseur est ensuite effectuée au cours de la mise en oeuvre finale du film. Comme exemples de tels produits, on peut citer le produit commercialisé par Hitachi Chemical Company sous la référence PIQ 13 ou celui commercialisé par Du Pont de Nemours sous la référence PI 2560.

20 Les films de polyimides préparés par cette méthode ont une excellente stabilité thermique, mais ils présentent une importante absorption dans le spectre visible et des caractéristiques électriques moyennes du fait que la réaction de cyclisation des polyamide-acides en polyimides n'est pas complète car elle est effectuée en phase solide dans des conditions telles
25 que la mobilité des chaînes ne permet pas à tous les centres réactifs de se convertir en cycles imide. Il reste donc un certain nombre de groupements polaires amide et acide qui abaissent l'ensemble des propriétés diélectriques des films. Par contre, l'un des avantages de cette méthode est que la synthèse des polyamide-acides est bien contrôlée de sorte qu'elle donne des polymères linéaires dont les solutions se filtrent aisément à 0,2 μm . Les réactions
30 éventuelles de réticulation n'apparaissent qu'au moment de la cyclisation thermique lorsque le polymère n'a plus à subir d'opérations de filtration.

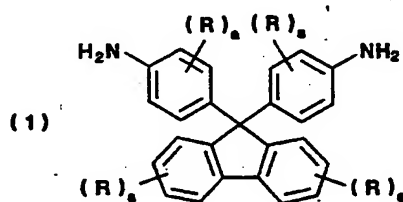
La seconde méthode employée pour fabriquer des films isolants en polyimide consiste à synthétiser le polymère à partir de monomères dont la structure est suffisamment flexible
35 pour assurer la solubilité du polyimide dans le milieu réactionnel. Ce résultat est obtenu en introduisant le maximum d'enchaînements flexibles dans le squelette de l'un ou l'autre, voire des deux monomères. Ces enchaînements peuvent être des groupements éther, sulfone, méthylène, carbonyle, isopropylidène, hydroxyméthylène, etc. On peut citer comme exemple de ce type de polymères, l'Ultem de General Electric qui est un polyéther-imide ou les
40 polybenzhydrolimides, en particulier ceux décrits dans le brevet européen EP-B-77.718. En général, la multiplication de ces enchaînements se traduit par une chute de la température de transition vitreuse du polymère. De plus, la polarité de certains de ces groupes de liaison compense pratiquement l'avantage d'avoir un polyimide mieux cyclisé et les propriétés diélectriques n'en sont pas fortement améliorées.

Il a été montré, en particulier dans le brevet US-A-3.356.648, que l'introduction d'atomes de fluor dans le squelette de la macromolécule apportait d'importantes améliorations quant à la solubilité et aux caractéristiques diélectriques des polyimides. En général, les polyimides fluorés sont préparés à partir de monomères contenant un enchaînement hexafluoro-isopropylidène. On trouvera un certain nombre de références sur ce sujet dans l'étude faite par Husk, Cassidy et Gebert (Macromolecules 1988, vol.21, pages 1234 à 1238). Ainsi le polymère préparé en faisant réagir le bis(amino-4 phényl) éther avec le [trifluoro-2,2,2 (trifluorométhyl-1 éthylidène)]bis(isobenzofuranedione-1,3)-4,4', commercialisé sous le nom d'anhydride 6FDA par la Société Hoechst, est soluble dans le diméthylformamide ou le diméthylacétamide alors que les polyimides obtenus avec la même diamine et le dianhydride de l'acide pyromellitique ou de l'acide benzophénonetétracarboxylique-3,3',4,4' sont totalement insolubles dans ces solvants.

En réalité, comme on le montrera dans les exemples comparatifs, les polyimides fluorés cyclisés conventionnels ne donnent de véritables solutions, c'est à dire des compositions dans lesquelles le mélange solvant-polymère est parfaitement homogène, que pour de faibles concentrations en polymère. Un autre inconvénient des polymères basés sur l'anhydride 6FDA est que, pour une amine déterminée, l'introduction de l'anhydride fluoré se traduit par une importante chute de la température de transition vitreuse du polyimide. Celle-ci est par exemple d'environ 350°C pour le film de polyimide commercialisé sous le nom de Kapton par la société Du Pont de Nemours alors qu'elle est de 304°C lorsque l'anhydride 6FDA remplace l'anhydride pyromellitique.

On a découvert de façon surprenante que les polyimides aromatiques dérivants de l'anhydride 6FDA et de polyamines ayant une structure dite "cardo", possèdent une température de transition vitreuse élevée habituellement de l'ordre de 350°C, une très bonne solubilité dans les solvants organiques polaires et une structure sensiblement linéaire.

La présente invention concerne ainsi des polyimides aromatiques comportant des groupes trifluorométhyle obtenus par réaction, dans des conditions d'imidation, du dianhydride 6FDA avec au moins une polyamine de formule générale



dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupe alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone et chacun des a indépendamment est zéro ou un nombre

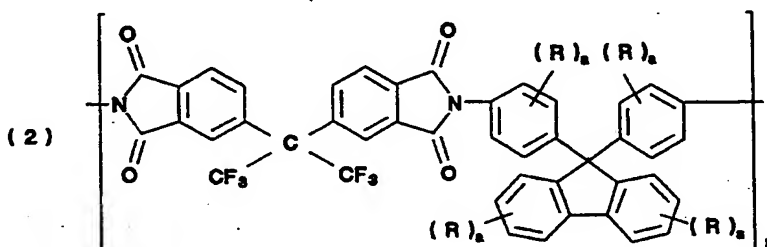
entier de 1 à 4, de préférence chacun des a indépendamment est zéro ou 1 et le plus souvent chacun des a est zéro. Parmi les groupes alkyle ou alkoxy préférés on peut citer à titre d'exemples non limitatifs pour les groupes alkyle, les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, les groupes butyles linéaires ou ramifiés et pour les groupes alkoxy, les groupes méthoxy, éthoxy, propyloxy, isopropyloxy, et les groupes butyloxy linéaires ou ramifiés.

- Les polyimides de la présente invention peuvent être obtenus par les procédés classiques de préparation des polyimides par combinaison de l'anhydride 6FDA avec au moins une polyamine de formule (1) décrite ci-avant. Habituellement, les polyimides de la présente invention sont préparés par un procédé qui comprend une première étape de formation d'un polyamide-acide par réaction de la polyamine sur le dianhydride 6FDA effectuée habituellement à une température inférieure à 80°C, de préférence inférieure à 60°C et le plus souvent à température ambiante, pendant une durée suffisante pour consommer tout le réactif, polyamine ou dianhydride, en quantité minoritaire au départ, et une deuxième étape d'imidation-polycondensation effectuée dans des conditions classiques chimiquement ou thermiquement et de préférence thermiquement, habituellement par chauffage progressif jusqu'à une température d'environ 175°C à environ 250°C. Habituellement la première étape de formation d'un polyamide-acide est effectuée en présence d'au moins un solvant avec de préférence une concentration totale en matière sèche à la fin de cette étape d'environ 10% à environ 40% en poids et la deuxième étape comprend habituellement les quatre paliers thermiques suivants :
- a) un premier palier à une température d'environ 80°C à environ 150°C pendant une durée suffisante pour que la concentration en matière sèche augmente d'environ 1% à environ 35% par rapport à la valeur à l'issue de la première étape,
 - b) un deuxième palier à une température d'environ 135°C à environ 155°C pendant une durée suffisante pour que la concentration en matière sèche augmente d'environ 1% à environ 25% par rapport à la valeur à l'issue du premier palier (a);
 - c) un troisième palier à une température d'environ 160°C à environ 170°C pendant une durée suffisante pour que la concentration en matière sèche augmente d'environ 1% à environ 15% par rapport à la valeur à l'issue du deuxième palier (b),
 - d) un quatrième palier à une température d'environ 175°C à environ 250°C pendant une durée d'environ 30 minutes à environ 18 heures.

Le solvant employé au cours de la première étape est habituellement un solvant du polyimide que l'on souhaite former dans la deuxième étape, mais il doit également dissoudre, au moins partiellement, les monomères de départ pour que ceux-ci puissent entrer en réaction. Ce sera par exemple l'un des solvants cités ci-après et de préférence l'un de ceux ayant un point d'ébullition supérieur à environ 150°C.

On a découvert, et c'est là un autre objet de la présente invention, un procédé de polycondensation qui permet d'éviter pratiquement toute formation de microgels par une technique séquentielle contrôlée, et qui présente en outre l'avantage de donner des solutions de polyimides ayant des caractéristiques de transmission optique exceptionnelles. Cette technique repose à la fois sur la nature des solvants employés et sur le protocole réactionnel.

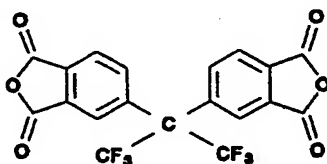
Par technique séquentielle, on entend un procédé de condensation thermique en solution dans lequel le polymère est formé par étapes successives. Chacune des étapes est caractérisée par une concentration en matière sèche bien définie, une composition de solvants différente et un accroissement progressif de la masse moléculaire du polymère. Comme ce procédé a été mis au point avec des réactifs spécifiques, l'invention concerne également le polyimide parfaitement linéaire qui est préparé selon cette technique à partir de ces réactifs. La présente invention concerne plus particulièrement un procédé de préparation du polyimide de formule générale



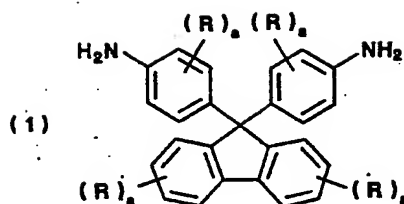
dans laquelle n représente le degré de polycondensation, c'est à dire le nombre d'unités répétitives qui constituent la chaîne macromoléculaire. La valeur de n peut être déterminée par différentes techniques analytiques comme la chromatographie sur gel perméable ou la diffusion de la lumière.

La connaissance de cette valeur n'est cependant pas indispensable de sorte qu'on préfère suivre l'évolution de la masse moléculaire du polyimide par la détermination de sa viscosité inhérente. Les polyimides de la présente invention ont habituellement une viscosité inhérente d'environ $0,3 \text{ dl.g}^{-1}$ à environ 3 dl.g^{-1} et le plus souvent d'environ $0,6 \text{ dl.g}^{-1}$ à environ 2 dl.g^{-1} .

Le polyimide de formule (2) est obtenu en faisant réagir des quantités sensiblement équimoléculaires de [trifluoro-2,2,2 (trifluorométhyl-1 éthyldène)]bis(isobenzofurandione-1,3)-4,4' ou anhydride 6FDA de formule



et de bis(amino-4 phényl)-9,9 fluorène de formule

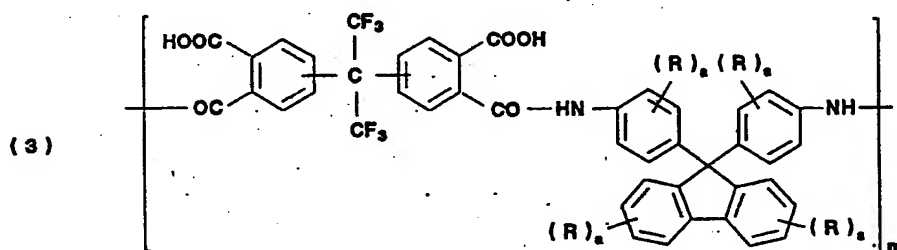


10 dans laquelle les groupes R et a ont la définition donnée précédemment.

Les proportions équimoléculaires sont celles qui donnent les plus hautes masses moléculaires comme dans toutes les réactions de polycondensation. Elles permettent en outre de synthétiser des polymères ayant un minimum de fonctions réactives libres à chaque extrémité des chaînes macromoléculaires. La présence de fonctions amine en particulier se traduit par une diminution de la stabilité thermique à haute température. Pour une molécule de dianhydride 6FDA on utilisera donc habituellement de 0,95 à 1,05 molécule de diamine de formule (1) et de préférence de 0,98 à 1,02 molécule de diamine.

20 Le procédé séquentiel de l'invention consiste à faire réagir au moins un composé de formule (1) et le dianhydride 6FDA dans un mélange de solvants comportant au moins deux solvants organiques de préférence polaires, ayant habituellement des températures d'ébullition différentes, d'abord à une température modérée, qui est généralement proche de la température ambiante, pour préparer dans un premier temps un polyamide-acide linéaire

25 de haute masse moléculaire répondant à la formule



dans laquelle m a la signification indiquée précédemment pour n.

40 On utilise de préférence au moins un solvant organique ayant une température d'ébullition inférieure à environ 150°C et au moins un solvant organique ayant une température d'ébullition supérieure à 150°C, dit solvant de base. Cette première étape est effectuée avec des quantités de monomères et de solvant telles que la concentration en matière sèche soit comprise entre 10% et 40% en poids, et de préférence entre 20% et 35%.

Dans ces conditions, Le polyamide-acide de formule (3) a une viscosité inhérente le plus souvent supérieure à $0,5 \text{ dl.g}^{-1}$ et de préférence d'environ $0,8$ à 2 dl.g^{-1} .

- 5 La transformation du polyamide-acide (3) en polyimide (2) est effectuée dans une seconde étape soit par une suite de paliers thermiques à différentes températures, soit par un programme de montée en température régulier depuis la température ambiante jusqu'à la température finale de polycondensation. Au cours de ce traitement, on observe deux phénomènes, d'une part l'imidation des groupes amide-acide qui se produit avec élimination d'une molécule d'eau et d'autre part une variation de la viscosité inhérente du polymère.
- 10 Ces deux processus conduisent progressivement à la formation du polymère de formule (2).

- 15 Dans le procédé séquentiel de l'invention, le ou les solvants de plus faible point d'ébullition sont distillés pendant le chauffage pour augmenter progressivement la concentration en matière sèche et entraîner l'eau formée au cours de la réaction d'imidation. On a découvert que la formation d'un polyimide parfaitement linéaire, c'est à dire dépourvu de microgels, était gouvernée par un contrôle très précis de la concentration en polymère pendant la montée en température, qu'elle soit faite par paliers ou selon un programme linéaire pré-établi.

- 20 Lorsque selon le procédé séquentiel de l'invention la réaction est effectuée par une suite de paliers thermiques, le premier palier (a) est habituellement effectué à une température d'environ 80°C à environ 150°C , de préférence d'environ 100°C à environ 130°C , pendant une durée suffisante pour que la concentration en matière sèche augmente d'environ 1% à environ 35%, de préférence d'environ 1% à environ 20% et le plus souvent d'environ 1% à environ 10% en poids par rapport à sa valeur à l'issue de la première étape. Ce palier dure habituellement environ 1 heure. A la fin de ce palier, la distillation de l'eau et d'une partie du solvant le plus léger conduit à une composition dont la concentration en matière sèche a augmenté et est de l'ordre d'environ 35% à environ 40% en poids lorsque à l'issue de la première étape elle était d'environ 30% en poids.
- 25

- 30 L'augmentation simultanée de la concentration en matière sèche et de la masse moléculaire du polymère est ensuite réalisée au cours d'un deuxième palier (b) à une température d'environ 135°C à environ 155°C pendant une durée suffisante pour que la concentration en matière sèche augmente d'environ 1% à environ 25%, de préférence d'environ 1% à environ 15% et le plus souvent d'environ 1% à environ 10% en poids par rapport à sa valeur à l'issue du premier palier (a). Ce deuxième palier dure habituellement environ 30 minutes à 1 heure.
- 35

- 40 On effectue ensuite un troisième palier (c) à une température d'environ 160°C à environ 170°C pendant une durée suffisante pour que la concentration en matière sèche augmente d'environ 1% à environ 15%, de préférence d'environ 1% à environ 10% et le plus souvent d'environ 1% à environ 5% en poids par rapport à sa valeur à l'issue du deuxième palier (b). A la fin de ce troisième palier (c), dont la durée est habituellement d'environ 1 heure à environ 3 heures, pour une concentration de départ en matière sèche dans la première étape

d'environ 30% en poids, on obtient une concentration en matière sèche supérieure à environ 45% et le plus souvent d'environ 50% à environ 60% en poids. La viscosité inhérente du polymère est à ce moment là habituellement supérieure à $0,2 \text{ dl.g}^{-1}$.

5 On effectue ensuite un quatrième palier (d) à une température d'environ 175°C à environ 250°C , de préférence d'environ 180°C à environ 230°C , et le plus souvent d'environ 180°C à environ 200°C pendant une durée d'environ 30 minutes à environ 18 heures, souvent d'environ 30 minutes à environ 10 heures et le plus souvent d'environ 1 heure à environ 5 heures. Au cours de ce quatrième palier (d), la masse moléculaire du polymère
10 augmente progressivement par réaction des groupes fonctionnels qui constituent les fins de chaînes. Dans ces conditions, la formation de microgels qui se produit surtout vers la fin de la réaction de polycondensation à haute température est évitée grâce à la modification des caractéristiques du milieu réactionnel et à l'augmentation progressive de la concentration en polymère.

15 Une forme particulièrement préférée du procédé séquentiel de polycondensation thermique employé dans l'invention consiste à ajouter successivement, lors de la montée en température, un hydrocarbure aliphatique puis un hydrocarbure aromatique dont le rôle est d'entraîner l'eau produite au cours de la réaction d'imidation. Comme ces hydrocarbures ne
20 sont pas des solvants du polymère et qu'ils ont tendance à le faire précipiter dans le milieu réactionnel, il est préférable de les ajouter goutte à goutte à la température de distillation du mélange eau-hydrocarbure. Ces hydrocarbures sont généralement choisis dans le groupe des hydrocarbures faisant un mélange azéotropique avec l'eau et ayant de préférence une température d'ébullition au plus égale à la température finale de l'étape d'imidation-polycondensation. Le mélange azéotropique de l'eau et de l'hydrocarbure aliphatique est
25 habituellement éliminé du milieu réactionnel en continu alors que le mélange eau-hydrocarbure aromatique est habituellement soumis à une distillation azéotropique dans un condenseur de Dean et Stark qui sépare l'eau et réintroduit l'hydrocarbure aromatique dans le milieu. La durée de cette opération est habituellement d'environ 1 à environ 3 heures.

30 La réaction d'imidation-polycondensation est ensuite poursuivie par une montée en température jusqu'à une température d'environ 175°C à environ 250°C , avec par exemple une rampe thermique d'environ 5°C par minute, suivie habituellement d'un palier à la température finale de réaction, dont la durée est celle précisée ci-avant pour le quatrième
35 palier (d). A la fin de la période de chauffage, la composition de polyimide de formule (2), du solvant de base et des éventuels additifs est ajustée par dilution pour obtenir une concentration en polymère qui dépend de l'application envisagée. Elle peut être de 5% en poids ou même moins pour fabriquer des films très minces ayant une épaisseur de quelques centaines d'angströms ou atteindre 15% à 25% en poids ou même plus pour obtenir des films
40 épais de plusieurs μm .

Pour certaines applications qui nécessitent l'emploi de solvants très spécifiques, on peut isoler le polyimide de formule (2) par précipitation dans un liquide qui n'est pas un solvant du polymère mais qui est de préférence miscible au solvant de base.

Le polyimide solide ainsi isolé est lavé, séché et peut être ensuite mis en solution dans un grand nombre de solvants ou de mélanges de solvants organiques, le plus souvent polaires, pour donner des solutions filtrables par exemple à 0,2 μm .

- 5 Les mélanges de solvants utilisables pour effectuer la réaction de polycondensation est de préférence formé d'un mélange comportant au moins deux composés organiques liquides inertes vis-à-vis des monomères et du polymère. Le mélange de solvants contient :
- 10 a) au moins un solvant organique, de préférence polaire, ayant de préférence une température d'ébullition proche de la température du quatrième palier (d) d'environ 175°C à environ 200°C, appelé solvant de base et,
- 15 b) au moins un composé organique liquide de préférence polaire ayant une température d'ébullition inférieure à environ 150°C et le plus souvent d'environ 80°C à 150°C et qui, de préférence, forme un mélange azéotropique avec l'eau produite pendant la réaction de cyclisation des groupes amide-acide en imides. A titre d'exemple de ces composés, on peut citer les cétones comme la méthylpropylcétone, la méthylisopropylcétone, la méthylisobutylcétone, la diisopropylcétone, des éthers comme le diisopropyléther et des esters comme l'acétate de butyle et l'acétate d'amyle.
- 20 Parmi les solvants de base utilisables, on peut citer la γ -butyrolactone, la N-méthylpyrrolidone, le lactate d'éthyle et d'autres esters cycliques ou non cycliques tels que par exemple le benzoate d'éthyle, le diacétate d'éthylèneglycol, l'acétate de phényle, le butyrate de butyle, le caprate d'éthyle et l'acétate d'hexyle.
- 25 On peut également utiliser d'autres solvants de base plus conventionnels comme la diméthylpropylurée, le diméthylsulfoxyde, les éthers et esters de l'éthylèneglycol, du diéthylèneglycol, du triéthylèneglycol et du tétraéthylèneglycol, l'hexaméthylphosphotriamide, les alcools benzyliques, les crésols et les xylénols.
- 30 On a cependant remarqué que beaucoup de ces solvants ont une influence défavorable sur les propriétés de transparence du polyimide dans le spectre visible. Il est donc préférable de ne pas les utiliser lorsque cette propriété est l'un des facteurs important dans l'utilisation ultérieure du polyimide. En outre, beaucoup de ces solvants étant fortement hygroscopiques où complexants ou relativement agressifs, il est préférable d'utiliser la γ -butyrolactone,
- 35 le lactate d'éthyle, ou l'un des esters cycliques ou non cycliques cités ci-avant. Parmi ces solvants on préfère employer la γ -butyrolactone seule ou en mélange avec l'un des autres solvants de base, conventionnels ou non, cités ci-avant. Dans le cas d'un mélange, celui-ci contiendra habituellement en volume au moins 20%, de préférence au moins 30% et le plus souvent au moins 50% de γ -butyrolactone. Lorsque les propriétés optiques du polymère
- 40 obtenu sont un facteur important, comme par exemple l'obtention d'une transmission supérieure à 95% au-dessus de 400 nanomètres (nm), on utilisera de préférence la γ -butyrolactone seule.

Parmi les hydrocarbures que l'on utilise dans la forme particulièrement préférée du procédé séquentiel de polycondensation thermique de la présente invention on peut citer à titre d'exemples non limitatif le pentane, l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, l'octane, le benzène, le toluène et les xylènes.

5 Les proportions respectives des deux catégories de solvants sont calculées en fonction des conditions finales de la réaction de polycondensation. On a en effet découvert que, pour obtenir un polyimide de haute masse moléculaire, certaines conditions étaient nécessaires. En particulier, la concentration en matière sèche doit de préférence être supérieure à
10 d'environ 45% en poids au cours de la réaction d'imidation-polycondensation et de préférence d'environ 50% à 60% en poids. Dans ces conditions, on introduit au départ une quantité de solvant de base correspondant à cette concentration finale. Le ou les cosolvants à plus bas point d'ébullition sont ajoutés en quantité telle que, lors de la formation du polyamide-acide, le milieu réactionnel ait une viscosité dynamique qui permette une agitation efficace
15 et la formation d'un polymère linéaire. Cet état est obtenu avec une proportion globale réactif-solvant où les réactifs de départ ont habituellement une concentration d'environ 15% à environ 35% en poids.

20 Les paliers de température indiqués précédemment ou le profil de montée en température permettent de contrôler la réaction de polycondensation pour qu'il y ait formation d'un polyimide linéaire dépourvu de microgels. Aux températures modérées, inférieures à 150°C, il y a une augmentation progressive de la masse moléculaire du polyimide sans qu'il y ait de réactions de réticulation. Celles-ci apparaissent généralement lorsque la température est proche de 200°C.

25 L'invention sera décrite de façon plus précise en liaison avec les exemples spécifiques ci-après dans lesquels les détails sont donnés à titre illustratif et non limitatif. Dans ces exemples, la préparation des polyimides est effectuée sous agitation et en atmosphère inerte pour éviter l'oxydation des fonctions amine aromatique. Les opérations finales de filtration
30 des solutions sont effectuées en atmosphère contrôlée (salle blanche) pour limiter la contamination des produits. Les tests de filtrabilité sont réalisés sur un jeu de quatre filtres qui retiennent les particules ayant des dimensions respectivement inférieures à 10, 5, 1 et 0,2 μm sous une pression de 3 bars. Dans les exemples, ces filtres sont appelés F10, F5, F1 et F0,2. Les concentrations en matière sèche sont données en pourcentage pondéral. Les
35 viscosités dynamiques des solutions sont mesurées à 25°C avec un viscosimètre fabriqué par la société Haake et vendu sous le nom commercial Rotovisco, équipé d'un système de mesure cône et plateau. Les viscosités inhérentes sont déterminées à 25°C avec un viscosimètre capillaire Ubbelohde sur des solutions dans la N-méthylpyrrolidone à une concentration en polymère de 5 grammes par litre.

40 La stabilité au stockage des solutions est déterminée par la variation de la viscosité des solutions en fonction du temps à la température ambiante ou à plus basse température dans un réfrigérateur. A ces mêmes températures, la stabilité des polymères est mesurée par la variation de leur viscosité inhérente.

Les caractéristiques des films isolants ont été déterminées sur des tranches de silicium ou de quartz ayant un diamètre de 10 centimètres. La formation des cycles imide est suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La température de transition vitreuse des polymères est mesurée par analyse thermomécanique et par analyse calorimétrique différentielle. La stabilité thermique est déterminée par analyse thermogravimétrique dynamique avec une rampe de température de 5°C par minute en atmosphère inerte (argon) ou dans l'air. La résistance à l'oxydation est mesurée par analyse thermogravimétrique isotherme dans l'air.

Les propriétés diélectriques du polyimide sont déterminées par diélectrométrie dynamique sur des films de 20 µm d'épaisseur dont les deux faces sont recouvertes d'un film d'aluminium déposé par évaporation sous vide. Les caractéristiques de transmission optique sont mesurées à l'aide d'un spectromètre UV-visible dans la gamme 200-800 nanomètres (nm) à partir de films de 2 µm d'épaisseur déposés sur des disques de quartz.

Les exemples 8 et 9 sont donnés à titre comparatifs.

La présente invention a également pour objet les utilisations des polyimides obtenus. A titre d'exemples non limitatifs d'utilisation on peut citer : les couches d'alignement pour afficheurs à cristaux liquides, comprenant au moins un polyimide tel que décrit ci-avant ou tel que préparé suivant l'une des méthodes décrites ci-avant, les revêtements d'aplanissement et/ou de protection d'un métal, d'un alliage métallique, d'un semiconducteur ou d'autres substrats, comprenant au moins un polyimide tel que décrit ci-avant ou tel que préparé suivant l'une des méthodes décrites ci-avant, les couches isolantes diélectriques utilisées pour fabriquer les systèmes à haute densité d'interconnexions, comprenant au moins un polyimide tel que décrit ci-avant ou tel que préparé suivant l'une des méthodes décrites ci-avant, les guides d'ondes lumineuses obtenus à partir d'un produit comprenant au moins un polyimide tel que décrit ci-avant ou tel que préparé suivant l'une des méthodes décrites ci-avant et plus particulièrement suivant la méthode séquentielle décrite ci-avant.

Enfin la présente invention a également pour objet le polyamide-acide résultant de la réaction d'au moins une polyamine de formule générale (1) sur le dianhydride 6FDA en tant que produit intermédiaire pour la préparation des polyimides de la présente invention.

Exemple 1

Un réacteur de 1 litre chauffé par circulation de fluide et équipé d'un système d'agitation et d'une circulation de gaz inerte (azote ou argon) est chargé avec 144 grammes de γ -butyrolactone, 159 grammes de méthylisobutylcétone et 66,23 grammes (0,19 mole) de bis(amino-4 phényl)-9,9 fluorène (fluorènedianiline) sous agitation pour homogénéiser la suspension de la diamine dans le mélange des solvants. Le dianhydride 6FDA (84,44 grammes ; 0,19 mole) est ensuite ajouté sous forme solide en l'espace de 15 minutes. La formation du polyamide-acide s'effectue à la température ambiante pendant 1,5 heure avec une très forte augmentation de la viscosité dynamique de la solution. Le réacteur est alors

- chauffé à 110°C pendant 1 heure, période pendant laquelle il y a distillation d'une partie de la méthylisobutylcétone et de l'eau de réaction. A la fin de ce premier palier thermique, la concentration en matière sèche est d'environ 39% en poids. La température est ensuite élevée à 140°C et maintenue à cette valeur pendant 30 minutes pour atteindre une
- 5 concentration en matière sèche d'environ 47%, puis à 160°C pendant 2 heures. La distillation complète de la méthylisobutylcétone permet d'atteindre une concentration en polymère de l'ordre de 53% qui permet ensuite l'obtention d'un polyimide de haute masse moléculaire. La dernière étape de chauffage est effectuée à 200°C pendant 4,5 heures.
- 10 La solution est alors diluée par addition de 416 grammes de γ -butyrolactone. Après refroidissement, la solution de polymère a une viscosité dynamique de 1500 millipascals-seconde (mPa.s). Elle est alors soumise aux tests de filtration en cascade sur les filtres F10, F5, F1 et F0,2. Elle traverse l'ensemble de ces filtres à une vitesse normale pour une solution ayant cette viscosité dynamique. La solution de polyimide de couleur jaune très
- 15 clair est alors divisée en deux parties.
- La première partie est utilisée pour fabriquer des films minces sur des disques de silicium et de quartz de 10 cm de diamètre à l'aide d'une tournette dont la vitesse de rotation est de 4000 tours par minute, la durée de la rotation étant de 40 secondes. Elle est également
- 20 utilisée pour préparer des films épais par dépôt sur des plaques de verre avec un filmographe à vis sans fin donnant une épaisseur de film humide de 200 μ m.
- Les films déposés sur les disques de silicium et de quartz sont soumis à un traitement thermique de séchage de 1 heure à 100°C, 1 heure à 200°C et 30 minutes à 350°C dans une
- 25 étuve à ventilation forcée. Ils sont ensuite chauffés en atmosphère d'azote pendant 10 minutes à 400°C. A la fin de cette opération, les films ont une épaisseur d'environ 2 μ m. Les films déposés sur les plaques de verre sont séchés pendant une heure à 80°C et une heure à 150°C. Ils sont ensuite séparés de leur support par immersion dans l'eau puis soumis à un traitement thermique supplémentaire en atmosphère d'azote. Les trois programmes de
- 30 chauffage utilisés pour contrôler l'influence de la température sur les propriétés de films sont : 1 heure à 300°C ou 1 heure à 350°C ou 1 heure à 380°C. A la fin de l'un ou l'autre de ces traitements thermiques, les films de polyimide ont une épaisseur proche de 20 μ m.
- La seconde partie de la solution est précipitée dans un grand volume d'eau avec une très
- 35 forte agitation pour donner un solide fibreux qui est isolé par filtration et lavé plusieurs fois à l'eau bouillante. Le polyimide solide est ensuite séché sous pression réduite à 150°C pendant 24 heures. C'est sous cette forme de solide fibreux qu'il est utilisé pour déterminer ses propriétés de solubilité dans les solvants organiques et pour mesurer sa viscosité inhérente. Celle-ci est de 0,91 dl.g⁻¹. Les tests de solubilité sont effectués sur la base d'une
- 40 solution contenant 15% en poids de polymère.

Dans ces conditions, on observe que le polyimide de formule (2) est soluble dans de nombreux solvants parmi lesquels on peut citer : le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, le γ -butyrolactone, le lactate d'éthyle, le

diglyme, l'anisole, le dioxanne, le tétrahydrofuranne, la cyclopentanone, la cyclohexanone, la méthyléthylcétone, l'acétophénone, l'alcool tétrahydrofurfurylique, l'alcool benzylique, le chloroforme, le chlorure de méthylène, le dichloro-1,2 benzène, le *méla*-crésol et les xylénols.

5

Toutes ces solutions passent avec succès le test de filtration à 0,2 μm prouvant ainsi la linéarité du polyimide. La caractérisation du polymère est effectuée sur les films de 20 μm pour les mesures de densité, les analyses thermiques et thermomécaniques, la détermination de la reprise d'eau, la diffraction des rayons X et la mesure des propriétés diélectriques.

10

Les films de 2 μm d'épaisseur sur disques de quartz sont utilisés pour la détermination des propriétés optiques dans l'ultraviolet et le visible alors que ceux qui ont été déposés sur des disques de silicium servent d'une part à l'étude spectroscopique dans l'infrarouge et d'autre part à la mesure des propriétés d'aplanissement.

15

Densité : la densité des films de polyimide est mesurée avec une colonne de Davenport à gradient de densité, préparée avec de l'alcool éthylique et du tétrachlorure de carbone. Tous les films traités à 300°C, 350°C ou 380°C ont une densité identique de 1,35 g.cm⁻³.

20

Analyse thermogravimétrique dynamique : elle est effectuée avec un analyseur thermogravimétrique Mettler série 2000 avec un programme de montée en température de 5°C par minute en atmosphère d'azote et à l'air. Les courbes représentant la perte de poids du polymère en fonction de la température montrent une première diminution du poids entre 20°C et 120°C qui correspond à l'eau absorbée par les films de polyimide, suivie d'un palier sans variation de poids jusqu'à plus de 400°C. La décomposition thermique ou l'oxydation du polymère, selon la nature de l'atmosphère ambiante, se produit à une température qui varie avec la cuisson des films comme indiqué ci-dessous.

25

Film cuit à 300°C : Reprise d'eau : 0,75% ; Seuil de décomposition thermique dans l'azote : 475°C ; Seuil de décomposition thermique dans l'air : 420°C

30

Film cuit à 350°C : Reprise d'eau : 0,58% ; Seuil de décomposition thermique dans l'azote : 480°C ; Seuil de décomposition thermique dans l'air : 430°C

Film cuit à 380°C : Reprise d'eau : 0,44% ; Seuil de décomposition thermique dans l'azote : 500°C ; Seuil de décomposition thermique dans l'air : 460°C

35

Analyse thermogravimétrique isotherme : elle est effectuée en portant les films de polymère à une température constante de 300°C, 350°C et 380°C pendant 10 heures dans une atmosphère d'azote ou dans l'air. Dans le premier cas, on n'observe aucune perte de poids à chacune de ces températures. Par contre dans l'air, si le produit reste parfaitement stable à 300°C, il y a un début d'oxydation du polyimide qui se produit au bout de 8 heures à

40

350°C et de 4 heures à 380°C.

Analyse thermomécanique : cette technique permet de déterminer d'une part la température de transition vitreuse du polymère et d'autre part son coefficient d'expansion thermique. Les mesures sont effectuées avec un analyseur Mettler TA3000 sur des films de polyimide

- ayant une longueur de 20 millimètres (mm), une largeur de 5 mm et une épaisseur de 20 μ m. Les résultats montrent que le coefficient d'expansion thermique est pratiquement indépendant du traitement de cuisson des films, alors que la température de transition vitreuse croît avec la température de cuisson. Les valeurs indiquées ci-après montrent que :
- 5 le polyimide peut atteindre une température de transition vitreuse très élevée.

- Film cuit à 300°C : Température de transition vitreuse : 340°C ; Coefficient d'expansion thermique : 67×10^{-6} .
- 10 Film cuit à 350°C : Température de transition vitreuse : 350°C ; Coefficient d'expansion thermique : 67×10^{-6} .
- Film cuit à 380°C : Température de transition vitreuse : 370°C ; Coefficient d'expansion thermique : 68×10^{-6} .

- 15 Reprise d'eau en atmosphère contrôlée : la mesure de la reprise d'humidité est effectuée dans une étuve de conditionnement Heraeus dans laquelle les films sont laissés pendant 24 heures à 25°C avec une humidité relative de 65%. La reprise de poids des films de polyimide, due à l'absorption d'eau, dépend du traitement de cuisson des films.

- 20 Film recuit à 300°C, reprise d'eau : 0,77%
- Film recuit à 350°C, reprise d'eau : 0,55%
- Film recuit à 380°C, reprise d'eau : 0,54%

- 25 Diffraction des rayons X : c'est une technique qui donne des informations sur le caractère amorphe ou cristallin d'un polymère. Cette étude a été réalisée avec un diffractomètre automatique SIEMENS D500 équipé d'un compteur à scintillation. Les courbes de variation d'intensité en fonction de l'angle de mesure montrent que les films de polyimide sont amorphes, quel que soit le traitement thermique de cuisson.

- 30 Détermination des propriétés diélectriques : l'étude du comportement diélectrique des films de polyimide a été effectuée sur des films dont les deux surfaces ont été recouvertes par un dépôt d'aluminium représentant deux disques de 33 mm de diamètre. L'appareillage utilisé est une cellule de Polymer Laboratories reliée, par l'intermédiaire d'un boîtier de commutation, à deux ponts de mesure : Hewlett Packard 4274A pour les fréquences de 100 Hertz (Hz) à 100 kHz) et Hewlett Packard 4275A pour les fréquences de 10 kHz à 10 MHz.
- 35 Cet ensemble donne en sortie un jeu de courbes qui représentent, pour diverses fréquences, la variation de la constante diélectrique et de la tangente de l'angle de pertes diélectriques en fonction de la température.

- 40 L'analyse des courbes montre que seuls les films cuits à 350°C et à 380°C présentent des caractéristiques diélectriques stabilisées. Les variations observées sur les films traités à 300°C semblent indiquer la présence de traces de solvant résiduel. Pour les premiers, la constante diélectrique est proche de 2,9 à une fréquence de 100 Hz et de 2,8 à une fréquence de 10 MHz. Dans cette gamme de fréquences, les pertes diélectriques sont inférieures à 0,006 dans un domaine de température situé entre 20°C et 355°C.

La résistivité volumique, mesurée avec un électromètre Keithley 642, est de l'ordre de 10^{16} $\Omega \cdot \text{cm}$ à la température ambiante. Cette valeur est caractéristique d'un excellent isolant.

5 Spectroscopie dans l'infrarouge : l'analyse spectroscopique du polyimide a été faite sur les films minces déposés sur les disques de silicium avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres ne présentent aucunes bandes caractéristiques des groupes amide-acide, amine et anhydride. Par contre toutes les bandes d'absorption principales des cycles imides à 1780 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} et 730 cm^{-1} sont présentes dans le spectre. On peut donc considérer que, dans la limite de précision de ce type
10 d'analyse qui est de l'ordre de 3%, le degré d'imidation est au moins de 97%.

15 Spectroscopie dans l'ultraviolet et le visible : la détermination de l'absorption des films de polyimide dans la gamme de longueur d'onde située entre 180 nm et 800 nm a été effectuée sur les films de $2 \mu\text{m}$ déposés sur les disques de quartz. La présence des cycles imides et des noyaux aromatiques se traduit par une forte absorption dans l'ultraviolet. Par contre, à partir de 350 nm on observe une brutale diminution de l'absorption et le polymère est transparent entre 400 nm et 800 nm. Sur l'ensemble de ces longueurs d'onde, le pourcentage de transmission est compris entre 96% et 98%.

20 L'indice de réfraction, mesuré par ellipsométrie, est de 1,690 aussi bien dans la direction longitudinale que dans la direction transversale. S'il y a biréfringence, celle-ci est inférieure à 10^{-3} , c'est à dire que les divers traitements thermiques n'ont pas induit d'orientation privilégiée des films.

25 Ces éléments, faible absorption dans le spectre visible et faible biréfringence, montrent que le polyimide de l'invention présente des caractéristiques optiques tout à fait remarquables. De ce fait il est particulièrement bien adapté pour fabriquer des couches d'alignement dans les afficheurs à cristaux liquides ou pour réaliser des guides d'onde lumineuse en optoélectronique intégrée.

30

Exemple 2

La préparation d'un polyimide de formule (2) est effectuée avec un mélange initial formé de 57,18 grammes (0,164 mole) de fluorènedianiline, 71,44 grammes (0,16 mole) de dianhydride 6FDA, 122,8 grammes de γ -butyrolactone et 138,2 grammes de méthylisobutylcétone, soit une concentration initiale en matière sèche de 33% en poids. Après 2 heures de réaction à la température ambiante, la solution très visqueuse de polyamide acide est chauffée jusqu'à 40°C , température à laquelle on ajoute goutte à goutte 10 cm^3 d'hexane. Le mélange eau-hexane est distillé en continu pendant l'addition de l'hydrocarbure. La
40 teneur en matière sèche est alors de 35% en poids. La température du milieu réactionnel est portée à 80°C et l'opération est renouvelée avec 20 cm^3 de xylène en utilisant un condenseur de Dean et Stark pour séparer l'eau de son mélange azéotropique avec le xylène. Cette opération dure 1,5 heure et la concentration en matière sèche est d'environ 39% en poids.

Le mélange est ensuite porté à 180°C avec une vitesse de montée en température de 5°C par minute qui assure une distillation en continu de la méthylisobutylcétone. La polycondensation est poursuivie à 180°C pendant 5 heures. A la fin de la réaction, la teneur en matière sèche atteint 52% en poids.

5 Au cours du refroidissement, le mélange est dilué par addition de γ -butyrolactone pour atteindre une concentration finale en polymère de 15% en poids et une viscosité dynamique de 1276 mPa.s. Cette solution jaune très clair passe les différents tests de filtration sur les filtres F10, F5, F1 et F0,2.

10 Le polyimide a une viscosité inhérente de 1,15 dl.g⁻¹. L'étude de la stabilité au stockage de la solution de polyimide montre qu'il n'y a pas de variation de la viscosité inhérente du polymère pendant un an à la température ambiante ni d'augmentation de la coloration sous l'influence de la lumière. Dans un flacon suffisamment hermétique pour qu'il n'y ait pas de
15 perte de solvant par évaporation, la viscosité dynamique de la solution reste stable pendant au moins six mois à la température ambiante et au moins 12 mois dans un réfrigérateur.

Une partie du polyimide est isolée à l'état solide par précipitation dans l'eau comme indiqué dans l'exemple 1. Le produit fibreux de couleur beige clair qui est obtenu après séchage à
20 150°C sous pression réduite pendant 15 heures a des caractéristiques de solubilité identiques à celles qui ont été déterminées pour le polyimide de l'exemple 1. L'avantage de cette forme solide est une conservation parfaite du polymère pendant plusieurs années.

Exemple 3

25 Les conditions générales de l'exemple 2 sont utilisées pour préparer un polyimide de formule (2) en utilisant comme solvant de base un mélange de γ -butyrolactone et de lactate d'éthyle. Le mélange réactionnel contient 58,9 grammes de fluorènedianiline, 73,6 grammes de dianhydride 6FDA, 87 grammes de γ -butyrolactone, 40 grammes de lactate d'éthyle et
30 130 grammes de méthylisobutylcétone. Après le traitement thermique de polycondensation et la dilution finale avec un mélange à poids égal (rapport pondéral 1:1) de γ -butyrolactone et de lactate d'éthyle pour amener la concentration en polymère à 14% en poids, on obtient une solution de polyimide de couleur jaune clair parfaitement filtrable. Le polyimide a une viscosité inhérente de 0,84 dl.g⁻¹ et il donne des films dont la transparence dans le spectre
35 visible est de 97%.

Exemple 4

40 Les quantités de réactifs utilisées dans l'exemple 3 sont reprises en remplaçant le lactate d'éthyle par de la N-méthylpyrrolidone. A la fin de la réaction, le polyimide a une viscosité inhérente de 0,75 dl.g⁻¹. La solution passe tous les tests de filtration mais elle est sensiblement plus colorée que celles des exemples précédents. Elle permet de fabriquer des films souples et élastiques ayant une transparence dans le spectre visible de 90%.

Exemples 5 à 7

Dans ces exemples, la réaction de polycondensation est effectuée avec 23,6 grammes (0,068 mole) de fluorènedianiline, 30,4 grammes (0,068 mole) de dianhydride 6FDA et 120 grammes de solvant. Après la phase initiale de formation du polyamide-acide, le mélange est chauffé pendant 4 heures à 180°C-190°C en distillant, sous pression réduite, suffisamment de solvant pour atteindre une concentration en matière sèche de 55%.

Les polyimides obtenus dans ces conditions ont les caractéristiques indiquées dans le Tableau 1 où sont donnés : la nature du solvant, la couleur de la solution de polymère, la viscosité inhérente (η_{inh}) du polymère en $dl.g^{-1}$ et la température de transition vitreuse pour un film cuit à 380°C. Dans ce tableau, la température de transition vitreuse (T_g) est mesurée par analyse thermomécanique et les abréviations utilisées pour nommer les solvants sont : NMP ; N-méthylpyrrolidone, DMPU ; diméthylpropylurée, DMAC ; diméthylacétamide.

Les polyimides obtenus dans les exemples 5 à 7 sont solubles dans la majorité des solvants cités dans l'exemple 1. Ces exemples montrent en particulier l'influence des solvants sur les qualités optiques des polyimides formés. Les polyimides des exemples 5 à 7 ne sont en particulier pas utilisables dans les applications nécessitant une transparence dans le spectre visible d'au moins 95%.

Tableau 1

Exemple	Solvant	Couleur	η_{inh}	T_g
5	NMP	Orange	0,52	355°C
6	DMPU	Rouge	0,39	348°C
7	DMAC	Rouge	0,72	370°C

Exemple 8 (comparatif)

La technique de l'art antérieur est reprise pour préparer un polymère qui est donné pour être un polyimide entièrement cyclisé et soluble dans de nombreux solvants organiques. Un mélange de 101,72 grammes (0,508 mole) de 4,4'-oxybis(benzèneamine), 227,97 grammes (0,513 mole) de dianhydride 6FDA et 228 grammes de N-méthylpyrrolidone est chauffé pendant 1,25 heure à 140°C, 2 heures à 180°C, 30 minutes à 190°C et 2 heures à 200°C. A la fin de la réaction, la solution est diluée, par addition de N-méthylpyrrolidone pour arriver à une concentration en matière sèche de 27%. Le polyimide ainsi obtenu a une viscosité inhérente de 0,76 $dl.g^{-1}$.

Après quelques heures de repos, cette solution forme un gel presque solide. Celui-ci disparaît provisoirement par chauffage à une température supérieure à 150°C et la solution est à nouveau diluée à une concentration en polymère de 15%. Cette solution n'est pas filtrable sur un filtre F10 et, elle aussi, donne après quelques jours de repos un milieu gélifié. La concentration est alors réduite à une teneur en matière sèche de 5%. Le gel n'est plus apparent mais la filtration de la solution est toujours impossible. Les films préparés à partir des différentes solutions immédiatement après la fin de la réaction sont souples et élastiques si ils sont fabriqués à l'abri de l'humidité car la N-méthylpyrrolidone étant très hygroscopique conduit souvent, en atmosphère humide, à des films légèrement troubles ou laiteux. De plus, la transparence des films dans le spectre visible est inférieure à 90% et ils ont une couleur rouge-orangé.

Exemple 9 (comparatif)

La réaction est effectuée dans les conditions de l'exemple 2 avec 55,78 grammes (0,16 mole) de fluorènedianiline et 34,9 grammes (0,16 mole) de dianhydride pyromellitique dans un mélange de 90 grammes de γ -butyrolactone, 90 grammes de N-méthylpyrrolidone et 182 grammes de méthylisobutyrocétone. Au cours de la première étape à la température ambiante, il se forme un polyamide-acide ayant une viscosité inhérente de 1,6 dl.g⁻¹. Lorsque la solution est ensuite chauffée d'abord à 80°C en présence de xylène et ensuite à 180°C, il se forme un précipité gélatineux de couleur orange. A la fin de la réaction le milieu réactionnel est versé dans de l'eau avec une très forte agitation. Le solide fibreux ainsi obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau, puis au méthanol. Il est ensuite séché à 150°C pendant plusieurs heures. Les différentes analyses spectroscopiques montrent qu'il s'agit d'un polyimide cyclisé. Ce polymère est insoluble dans tous les solvants organiques indiqués précédemment qui sont de bons solvants des polyimides de l'invention.

Exemple 10

La solution de polyimide de l'exemple 2 est utilisée pour déterminer les propriétés d'aplanissement du polyimide sur des topographies en relief. Le degré d'aplanissement du polymère est mesuré dans les conditions définies par Rothman (Journal of Electrochemical Society 1980, 127, 2216-2220). L'une des applications des polyimides en microélectronique est la fabrication des films diélectriques intermétalliques. En plus de leurs propriétés isolantes, ces films doivent aplanir la topographie du substrat de silicium.

Les propriétés d'aplanissement sont mesurées sur des disques de silicium recouverts d'une couche de silice de 0,5 μ m. Le jeu de marches qui sont gravées dans la couche de silice par microlithographie correspond à deux séries de lignes. La première est constituée de lignes périodiques dont la largeur et l'espacement varient de 1 à 10 μ m. Le premier groupe est donc formé d'une suite de lignes parallèles ayant une largeur de 1 μ m et séparées l'une de l'autre par un espace de 1 μ m et ainsi de suite jusqu'au dernier groupe dont les lignes sont larges de 10 μ m et espacées de 10 μ m. La deuxième série est formée de lignes isolées dont la largeur varie de 2 à 20 μ m avec un espacement de 50 μ m.

Après dépôt du film de polyimide à l'aide d'une tournette dont la vitesse de rotation est de 5000 tours par minute et traitement thermique du film pendant 1 heure à chacun des trois paliers suivants : 100°C, 200°C et 380°C, le degré d'aplanissement est mesuré avec un profilomètre Tencor alpha-step. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le Tableau 2.

5

Tableau 2

Degré d'aplanissement obtenu avec un film de polyimide de 1,2 μm d'épaisseur sur des topographies de 0,5 μm de hauteur

10	Espace entre lignes (μm)	Degré d'aplanissement en %
	2	70
	4	64
15	6	58
	10	50
	20	48

- 20 Les valeurs indiquées dans ce tableau montrent que le polyimide de l'exemple 2 présente de très bonnes propriétés d'aplanissement par comparaison aux polyimides de l'art antérieur qui, à concentration égale, donnent des valeurs nettement plus faibles.

Exemple 11

25

- Dans cet exemple, on prépare une composition adaptée à la fabrication de couches d'alignement pour les afficheurs à cristaux liquides. Ces couches doivent avoir une épaisseur de 800 à 1500 Å, une température de transition vitreuse élevée, une bonne adhérence sur le verre et la plus grande transparence possible. La solution de polyimide de l'exemple 1 est diluée à une concentration de 5% en matière sèche avec un mélange de solvants contenant 80% de γ -butyrolactone et 20% de xylène dont le rôle est d'abaisser la viscosité dynamique de la solution et de faciliter l'évaporation du solvant de base pendant le séchage des films. Elle est filtrée à nouveau sur un filtre F0,2 et déposée, avec une tournette, sur des disques de verre recouverts par des conducteurs transparents en oxyde d'indium et d'étain (en anglais : électrodes ITO pour Indium-Tin Oxide) sur lesquels on a déposé une couche de promoteur d'adhérence. Ce promoteur est une solution à 0,5% en poids d' amino-3 propyltriéthoxysilane dans un mélange d'éthanol et d'eau (95:5). La vitesse de rotation est de 4000 tours par minute et la durée de rotation est de 40 secondes. Le traitement thermique ultérieur est celui qui a été appliqué aux disques de quartz. La couche de polyimide ainsi obtenue a une épaisseur de 1000 Å avec une variation d'épaisseur mesurée en différents points du disque qui ne dépasse pas 20 Å. La transparence du film est supérieure à 98% entre 400 nm et 800 nm. Le film a une bonne adhérence sur le disque puisqu'il ne se détache pas après un séjour d'une nuit dans l'eau froide et d'une heure dans l'eau bouillante.

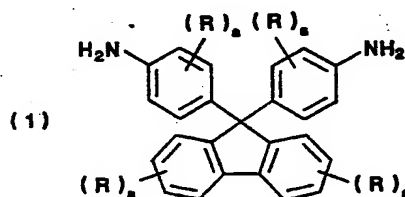
40

Exemple 12

- En dehors des applications définies dans les exemples précédents, il est possible d'utiliser le polyimide de l'invention pour ses propriétés optiques ou ses caractéristiques diélectriques, à condition de pouvoir graver le film de polymère avec les procédés habituels de la microélectronique. Pour étudier les possibilités de gravure, des disques de silicium sont recouverts avec un film de polyimide de l'exemple 2 à l'aide d'une tournette. Après le traitement final de cuisson à 400°C, les films ont une épaisseur de 1,5 μm .
- 10 Il sont alors recouverts avec une couche de résine photosensible positive Hunt HPR 204 ayant également une épaisseur de 1,5 μm . Le photorésist est cuit à une température de 105°C pendant 30 minutes et le disque est insolé avec une lampe à vapeur de mercure à travers un masque représentant une série de lignes larges de 1,5 μm et espacées de 10 μm . Après développement de la résine photosensible, les essais de gravure par voie humide
- 15 montrent que le polyimide ne peut être gravé par les développeurs basiques classiques à base de soude ou d'hydroxyde d'ammonium quaternaire. Par contre ils sont dissous par une solution d'hydrate d'hydrazine, mais la gravure est isotrope et les lignes en relief présentent une pente importante.
- 20 Les essais de gravure en plasma d'oxygène sont effectués avec un appareil Alcatel GIR 100, à une fréquence de 13,56 MHz et sous différentes pression d'oxygène. Les vitesses de gravure du photorésist et du polyimide pour une puissance de 50 watts et une pression d'oxygène de 10,7 Pascals sont de respectivement de 2500 et 2200 Å par minute. Celles-ci sont un peu plus rapides en gravure ionique réactive, lorsque le plasma d'oxygène contient
- 25 40% d'hexafluorure de soufre. Dans les deux cas, la gravure anisotrope donne des lignes dont les parois latérales sont presque parfaitement verticales. Cette méthode de gravure est donc bien adaptée à la fabrication de lignes de polyimide très transparentes utilisables comme guide d'ondes lumineuses.

REVENDICATIONS

- 1 - Polyimide aromatique comportant des groupes trifluorométhyle caractérisé en ce qu'il est le produit obtenu par réaction, dans des conditions d'imidation du [trifluoro-2,2,2(trifluorométhyl-1 éthyldène)]bis(isobenzofuranedione-1,3)-4,4' avec au moins une polyamine de formule générale



- dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupe alkoxy linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 16 atomes de carbone et chacun des a indépendamment est zéro ou un nombre entier de 1 à 4.

- 2 - Polyimide selon la revendication 1 dans lequel la polyamine employée est une polyamine de formule générale (1) dans laquelle chacun des a indépendamment est zéro ou 1.

- 3 - Polyimide selon la revendication 1 dans lequel la polyamine employée est une polyamine de formule générale (1) dans laquelle chacun des a est zéro.

- 4 - Procédé de préparation du polyimide selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il comprend une première étape de formation d'un polyamide-acide par réaction de la polyamine sur le [trifluoro-2,2,2(trifluorométhyl-1 éthyldène)]bis(isobenzofuranedione-1,3)-4,4' et une deuxième étape d'imidation-polycondensation.

- 5 - Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la deuxième étape d'imidation-polycondensation est effectuée par chauffage progressif jusqu'à une température d'environ 175°C à environ 250°C.

- 6 - Procédé selon la revendication 4 ou 5 dans lequel la première étape est effectuée en présence d'au moins un solvant avec une concentration totale en matière sèche d'environ 10% à environ 40% en poids et la deuxième étape comprend les quatre paliers thermiques suivants :

- a) un premier palier à une température d'environ 80°C à environ 150°C pendant une durée suffisante pour que la concentration en matière sèche augmente d'environ 1% à environ 35% par rapport à la valeur à l'issue de la première étape,
b) un deuxième palier à une température d'environ 135°C à environ 155°C pendant une durée suffisante pour que la concentration en matière sèche augmente d'environ 1% à

- environ 25% par rapport à la valeur à l'issue du premier palier (a),
c) un troisième palier à une température d'environ 160°C à environ 170°C pendant une durée suffisante pour que la concentration en matière sèche augmente d'environ 1% à environ 15% par rapport à la valeur à l'issue du deuxième palier (b), et
5 d) un quatrième palier à une température d'environ 175°C à environ 250°C pendant une durée d'environ 30 minutes à environ 18 heures.
- 7 - Procédé selon la revendication 6 dans lequel on emploie au moins deux solvants organiques dont l'un au moins a une température d'ébullition inférieure à environ 150°C
10 et dont au moins un autre a une température d'ébullition supérieure à 150°C.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 4 à 7 dans lequel au cours de la deuxième étape on ajoute successivement un hydrocarbure aliphatique, puis un hydrocarbure aromatique, ces hydrocarbures étant choisis dans le groupe des hydrocarbures faisant un azéotrope avec
15 l'eau.
- 9 - Couches d'alignement pour afficheurs à cristaux liquides caractérisées en ce qu'elles comprennent au moins un polyimide selon l'une des revendications 1 à 3 ou un polyimide préparé selon l'une des revendications 4 à 8.
20
- 10 - Revêtements d'aplanissement et/ou de protection d'un métal, d'un alliage métallique, d'un semiconducteur ou d'autres substrats caractérisés en ce qu'ils comprennent au moins un polyimide selon l'une des revendications 1 à 3 ou un polyimide préparé selon l'une des revendications 4 à 8.
25
- 11 - Guides d'ondes lumineuses caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à partir d'un produit comprenant au moins un polyimide selon l'une des revendications 1 à 3 ou un polyimide préparé selon l'une des revendications 4 à 8.
- 30 12 - Polyamide-acide résultant de la réaction d'au moins une polyamine de formule générale (1) sur le [trifluoro-2,2,2(trifluorométhyl-1 éthylidène)]bis(isobenzofuranedione-1,3)-4,4' en tant que produit intermédiaire pour la préparation du polyimide selon l'une des revendications 1 à 3.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.